ÜBER MERKAPTANE DER ANTHRACHINONREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

ALBERT COULTHARD

B. Sc. (MANCHESTER)

AUS

WORKINGTON

FREIBURG I. BR.
BUCHDRUCKEREI EUGEN PARKKOIN
1910

Prodekan: Referent:

Geh. Rat Prof. Dr. Lüroth **Prof. Dr. Gattermann**

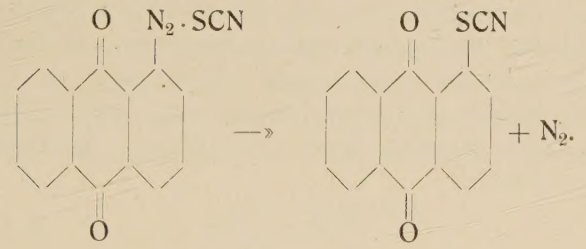
Zum Andenken an meinen Vater

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0075

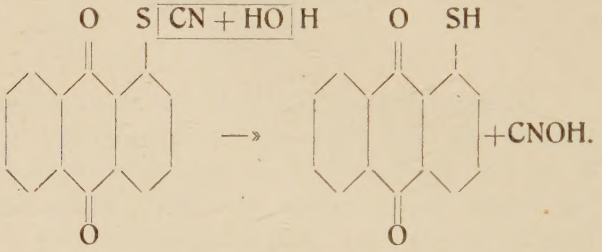
Einleitung.

Während bislang ein Ersatz der Diazogruppe durch Rhodan nur mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion, d. h. bei Anwesenheit von Kupferrhodanür, möglich war, fand Gattermann vor zwei Jahren, dass die Diazorhodanide der Anthrachinonreihe bereits beim blossen Verkochen in meistens glatt verlaufender Reaktion in Kernrhodanide übergehen:

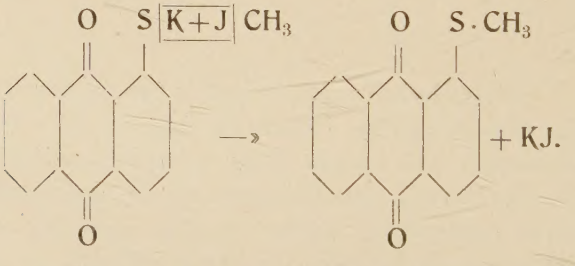


Diese Reaktion erwies sich in der Anthrachinonreihe als allgemeingültig, indem bis jetzt an 30 verschiedene Rhodanide auf diesem Wege erhalten werden konnten. Die Darstellung der Rhodanide wurde unternommen, um durch Aufspaltung dieser zu den seinerzeit noch unbekannten Merkaptanen des Anthrachinons zu gelangen. Diese Aufspaltung war bislang in zweierlei Weise ausgeführt worden, nämlich entweder durch Erhitzen mit Salzsäure oder durch Schwefelalkalien. Erstere Methode versagte in der Anthrachinonreihe. Die zweite war wohl anwendbar, allein es traten dabei unliebsame

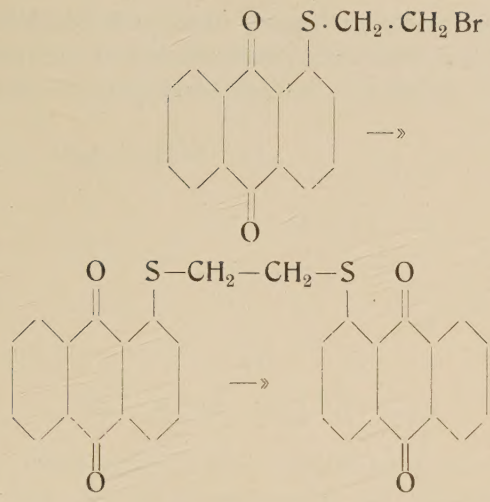
Nebenreaktionen wie z. B. Reduktionen an den Carbonylgruppen ein, wodurch die Gewinnung reiner Derivate erschwert wurde. Gattermann fand nun, dass die Aufspaltung auch mit alkoholischem Kali oder Natron glatt verläuft, wobei keine Nebenreaktionen eintreten:



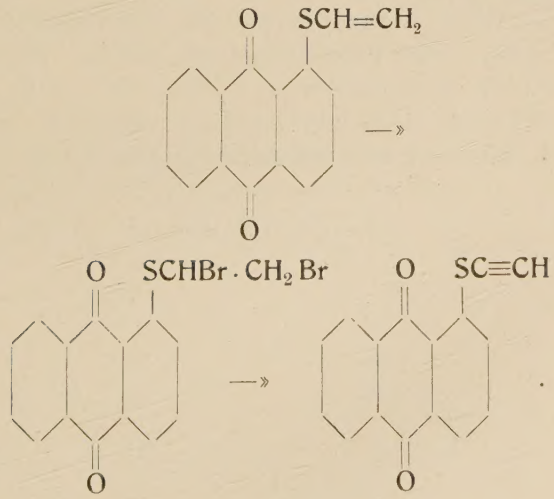
Die so erhaltenen Merkaptane sind in verschiedenen Richtungen von Interesse: Überraschend ist zunächst die Leichtigkeit, mit der sie mit Halogenalkylen unter Bildung von Merkaptanäthern reagieren. Es bedarf nur eines kurzen und gelinden Erwärmens in wässerig-alkoholisch-alkalischer Lösung, um vielfach im Laufe weniger Minuten direkt kristallisierte Merkaptanäther zu erhalten:



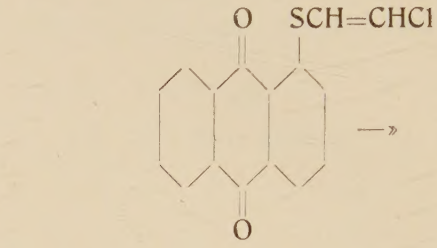
Auch Dihalogenderivate, wie z. B. Äthylenbromid, reagieren leicht mit den Merkaptanen, wobei entweder je ein Molekül beider oder ein Molekül des ersteren mit zwei Molekülen des letzteren in Reaktion tritt, was zur Bildung der folgenden Verbindungen führt:

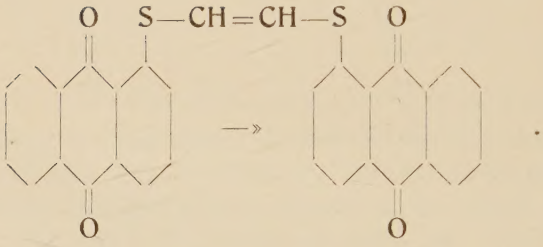


Aus dem Bromäthyläther konnte durch Abspaltung von Bromwasserstoff der Vinyläther, durch Anlagerung von Brom an diesen ein Dibromäthyläther und durch Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff aus letzterem der Acetenyläther gewonnen werden, eine Reaktionsfolge, die bislang in anderen Reihen noch nicht durchgeführt war:

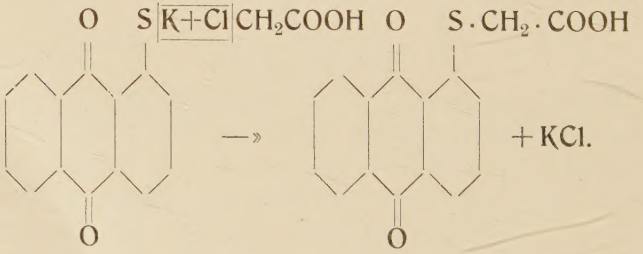


Zu erwähnen ist ferner, dass auch Dichloräthylen, dessen Chloratome sonst unbeweglich sind, in der gleichen Weise wie Äthylenbromid mit Merkaptan reagiert:

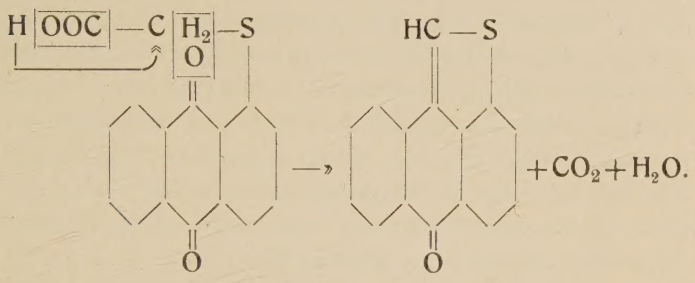




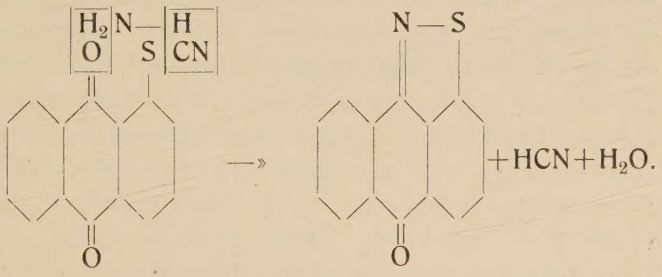
Von besonderem Interesse sind Ringschlüsse, die mit gewissen Derivaten der α-Merkaptane nach der benachbarten Carbonylgruppe hin sich vollziehen, wobei Thiophen- oder Thiazolringe sich bilden. Erstere entstehen in folgender Weise: Lässt man z. B. auf das α-Merkaptid Monochloressigsäure einwirken, so bildet sich zunächst eine Anthrachinothioglykolsäure:



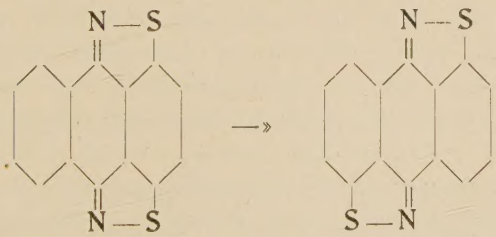
Erhitzt man diese mit Essigsäureanhydrid, so findet eine Abspaltung von Wasser und Kohlensäure statt, wobei das α-Anthrachinothiophen sich bildet:



Ein Thiazolringschluss findet statt, wenn man α-Rhodanide mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak in der Bombe erhitzt:



Aus dem 1-4- und 1-5-Dirhodanid liessen sich so die folgenden Anthrachinodithiazole erhalten:



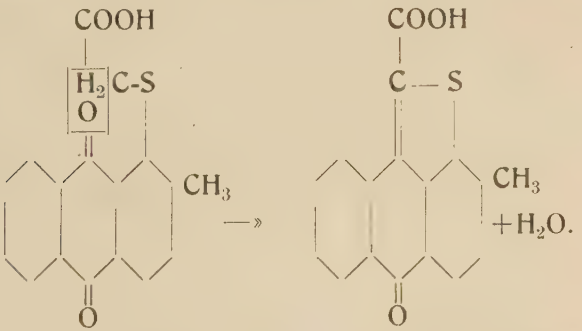
Von Interesse für den Farbstoffchemiker ist die Vergleichung der Farbe der Alkalisalze der Merkaptane mit der der entsprechenden Phenole. Es ergab sich, dass durch den Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel eine „Vertiefung" der Farbe eintritt, d. h., dass eine Verschiebung von gelb über orange, rot, violett, blau bis schliesslich grün eintritt. So löst sich z. B. das 1-Oxyanthrachinon in Alkalien rot, das entsprechende Merkaptan violett. Die Alkalisalze des 1-4-Dioxyanthrachinons (Chinizarins) sind violett gefärbt, während das Monothiochinizarin sich rein blau und das Dithiochinizarin sich grün in Alkalien löst.

In den Anthrachinonmerkaptanen liegt schliesslich eine neue Klasse schwefelhaltiger Farbstoffe, wie sie bislang nicht bekannt war, vor. Erhitzt man nämlich Wolle mit einer Paste der freien Merkaptane, so gehen bei Temperaturen von etwa 40^0 bis 50^0 diese zunächst als solche auf die Faser, wobei Färbungen entstehen, die beim Seifen wieder heruntergenommen werden. Erhitzt man jedoch bis zum Sieden der Flotte, so findet auf der Faser eine Oxydation der Merkaptane zu Disulfiden statt, und nun sind die Färbungen gegen Seife beständig geworden. Wie diese Oxydation sich vollzieht, ist noch nicht sicher ermittelt worden; der Sauerstoff der Luft scheint dabei keine Rolle zu spielen, indem die Disulfidbildung auch in einer Kohlensäureatmosphäre sich vollzieht. Es wurde nun eingehend untersucht, welchen Einfluss die verschiedenartigsten Substituenten auf die Farbe des Disulfides ausüben, worauf an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Ich will nur hervorheben, dass das nichtsubstituierte α-Merkaptan auf Wolle ein reines goldgelb liefert.

Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, das 2-Methyl-1-Aminoanthrachinon in der oben geschilderten Weise

in das 2-Methyl-1-Rhodananthrachinon zu verwandeln und aus diesem das entsprechende Merkaptan, sowie Derivate von diesem darzustellen. Die Darstellung des Kernrhodanids gelang ohne Schwierigkeit, und fernerhin konnten auch das Merkaptan sowie verschiedene Derivate von diesem erhalten werden. Was die färbenden Eigenschaften des Merkaptans anbelangt, so geht es ebenfalls auf die Wolle und liefert beim Erhitzen ein beständiges Disulfid, dessen Nuance ein schmutziges Gelb ist, welches an Schönheit dem nichtsubstituierten α-Merkaptan bei weitem nachsteht. Diese Verschlechterung der Nuance ist auch in anderen Fällen beobachtet worden, in denen ein zweiter Substituent sich zur α-Merkaptangruppe in der benachbarten β-Stellung befindet.

Besonders interessant verlief die Einwirkung von Monochloressigsäure auf das Methylmerkaptan, wobei nicht wie in allen bislang untersuchten Fällen eine Thioglykolsäure sich bildete, sondern sofort unter Wasserabspaltung die Bildung einer Thiophencarbonsäure erfolgte:

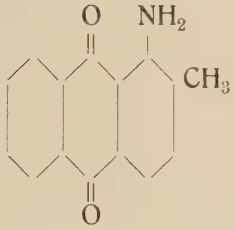


Dass diese Reaktion, die sonst nur durch Erhitzen der Thioglykolsäure mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr erzielt werden konnte, hier bereits in wässriger Lösung eintritt, ist wohl auf sterische Ursachen zurückzuführen, indem durch die ortho-ständige CH_3-Gruppe

der Essigsäurerest dem Carboxylsäurestoffatom so genähert wird, dass der Wasseraustritt besonders leicht erfolgt. Ausser der Carbonsäure wurde auch das entsprechende Thiophen selbst noch gewonnen. Schliesslich habe ich auch viele Versuche angestellt, um aus dem 1-8-Diaminoanthrachinon oder dessen Halbdiazoverbindung ein 8-Amino-1-Rhodananthrachinon zu gewinnen. Hier stellten sich mir jedoch aus verschiedenen Gründen grosse Schwierigkeiten entgegen, und trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, analysenreine Produkte zu erhalten. Das gleiche gilt bezüglich des 8-Amino-1-Anthrachinothiazols, wobei das Misslingen der Versuche vielleicht auf die Unreinheit des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil.

1-Amino-2-Methylanthrachinon.



Das 1-Amino-2-Methylanthrachinon wurde mir in reinem Zustande von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Comp. zu Elberfeld gütigst überlassen. Es kristallisiert aus Eisessig in dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 205°.

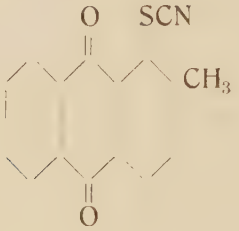
Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,1287 g gaben 0,3571 g CO_2 und 0,0591 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15} H_{11} O_2 N$ (Mol.-Gew. 237)	
C 75,95%	75,67%
H 4,64%	5,10%

1-Rhodan-2-Methylanthrachinon.



10 g 1-Amino-2-Methylanthrachinon wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte aufgelöst und mit 75 ccm Nitrosylschwefelsäure (10 g Natriumnitrit in 150 ccm konzentrierter H_2SO_4) diazotiert. Die Nitrosylschwefelsäure wurde langsam während einer Stunde hinzugefügt, das Reaktionsgemisch von aussen mit Wasser gekühlt und mit der Turbine 8 Stunden lang umgerührt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde auf 500 g zerkleinertes Eis gegossen, wobei das Diazosulfat in hellgelben Nadeln ausfiel. Es wurde an der Saugpumpe abfiltriert, in einem Liter Wasser von 20° gelöst und nochmals filtriert. Die klare Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von 10 g Rhodankalium in 10 ccm Wasser versetzt, wobei sich das orangerot gefärbte Diazorhodanid kristallinisch abschied. Nach kurzer Zeit trat schon in der Kälte eine Stickstoff-Entwickelung ein. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde zunächst auf dem Wasserbade und dann über freier Flamme gekocht, wobei sich das entstandene Rhodanid braun färbte. Es wurde sodann an der Saugpumpe abfiltriert, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 70% der Theorie. Das Rhodanid löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig wurde es in hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 193° bis 194° gewonnen.

Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,1097 g gaben 0,2777 g CO_2 und 0,324 g H_2O

N-Bestimmung:

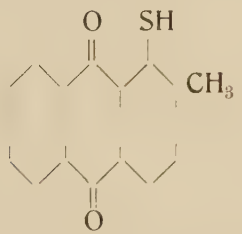
0,1793 g ergaben 8,1 ccm N bei 21,2° C und 741 mm Druck

S-Bestimmung:

0,1558 g gaben 0,1294 g $BaSO_4$

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_{16}H_9O_2SN$ (Mol.-Gew. 279)	
C	68,82%	69,03%
H	3,23%	3,28%
N	5,02%	5,00%
S	11,46%	11,42%

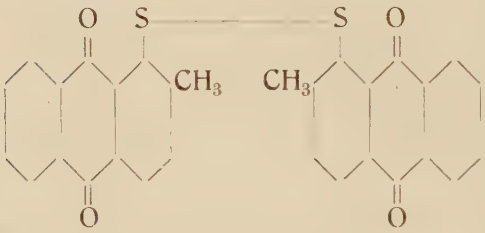
2-Methyl-1-Anthrachinon-Merkaptan.



1 g des fein pulverisierten Rhodanides wurde mit wenig Alkohol aufgeschlemmt und mit 10 ccm einer 10%igen alkoholischen Kali-Lösung versetzt. Schon in Kälte färbte sich die Lösung tief violett. Die Mischung wurde sodann einige Minuten zum Sieden erhitzt, das gleiche Volumen heisses Wasser zugegeben und schnell abfiltriert. Beim Ansäuren mit Essigsäure fiel das Merkaptan als ein hellgelber Niederschlag aus. Der

Rückstand, der bei dem Filtrieren übrig blieb, erwies sich als schon zu Disulfid oxydiertes Merkaptan. Wegen dieser leichten Umwandlung des freien Merkaptans in ein schwer lösliches Disulfid wurde vom Versuch, das freie Merkaptan zu gewinnen, abgesehen, da auch in fast allen anderen Fällen, wenigstens in der α-Reihe, die Darstellung der freien Merkaptane nicht gelungen war.

Disulfid des
2-Methyl-1-Anthrachinon-Merkaptans.



1 g Rhodanid wurde sehr fein pulverisiert, mit ein wenig Alkohol aufgeschlemmt, dann mit 20 ccm 10%igem alkoholischem Kali versetzt und einige Minuten erhitzt. Nach Zusatz des gleichen Volumens heissen Wassers wurde abfiltriert und durch die violette Lösung bei gleichzeitiger Erwärmung auf dem Wasserbade Luft so lange durchgeleitet, bis die violette Farbe des Merkaptans in eine rote umgeschlagen war. Nach 3 bis 4 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Disulfid kann man leicht aus Eisessig in Form von gelben Nadeln gewinnen, deren Schmelzpunkt bei 247° liegt.

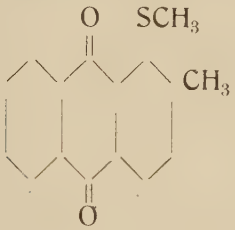
Analyse:

S-Bestimmung:

0,1519 g gaben 0,1435 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{30}H_8S_2O_4$ (Mol. Gew. 506)	
S 12,65%	12,91%

Methyläther des Merkaptans.



1 g des Rhodanids wurde in einer Reibschale fein pulverisiert, mit etwas Alkohol aufgeschlemmt und mit 25 ccm alkoholischem Kali versetzt. Die Mischung wurde unter öfterem Umschütteln 2 Minuten gekocht, hierauf einige ccm heisses Wasser zugegeben und schnell an der Saugpumpe abfiltriert. Die violett gefärbte Lösung des Kaliummerkaptides wurde mit einem kleinen Überschuss der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Nach fünf Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade trat ein Farbenumschlag nach rot ein, wobei sich der gebildete braune Äther ausschied. Beim Abkühlen mit Wasser scheidet sich noch mehr der Verbindung ab. Sie wurde an der Saugpumpe abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Bei dieser Reaktion liess sich eine Bildung von etwas Disulfid nie ganz vermeiden. Da das Disulfid erheblich schwerer löslich ist in Alkohol als der Methyläther, so wurde dieses Lösungsmittel zur Trennung der beiden Stoffe verwendet. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Disulfid zunächst aus, der Äther erst beim Einengen der Mutterlauge. Um den Äther voll-

ständig rein zu erhalten, musste er 3 bis 4 mal umkristallisiert werden. Er kristallisiert in orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 124°.

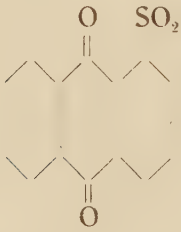
Analyse:

S-Bestimmung:

0,1075 g gaben 0,0901 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_2S$ (Mol.-Gew. 268)	
S 11,90%	11,52%

Sulfon des Methyläthers.



Bekanntlich lassen sich die Thioäther durch Oxydation leicht in Sulfoxyde oder Sulfone überführen. So wurde auch bei dem Methyläther durch Oxydation mit Chromsäure ein Sulfon erhalten.

1 g des Methyläthers wurde in 10 ccm Eisessig gelöst, mit etwa 50% mehr als der theoretischen Menge Chromsäureanhydrid (in Eisessig gelöst) versetzt und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe angenommen hatte. Die Lösung wurde dann in viel Wasser gegossen, wobei sich das Sulfon als voluminöser gelber Niederschlag abscheidet. Es wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Sulfon ist in Eisessig sehr leicht löslich. Es wurde aus Eisessig, welchem bis zur Trübung

Wasser zugegeben war, umkristallisiert, woraus es in gelben Blättchen nach dem Erkalten herauskam. Schmelzpunkt 198°.

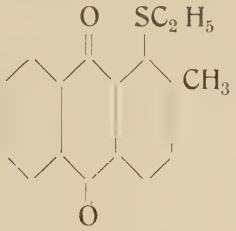
Analyse:

S-Bestimmung:

0,1548 g gaben 0,1176 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_4S$ (Mol.-Gew. 300)	
S 10,67%	10,44%

Äthyläther des Merkaptans.



1 g Rhodanid wurde, wie oben beschrieben, zum Merkaptan gespalten und die filtrierte Lösung mit der berechneten Menge (ein kleiner Überschuss) Jodäthyl versetzt. Nach kurzem Erwärmen fand ein Farbenumschlag statt (von violett nach tiefrot), und ein Teil des Produktes schied sich kristallisiert aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen durch kaltes Wasser fiel der Äther aus; er wurde abfiltriert und mit heissem Wasser gut gewaschen. Aus Alkohol kristallisiert er ganz leicht aus. Zu bemerken ist noch, dass der Äther leichter rein zu bekommen ist, wie der Methyläther, doch war auch hier etwas Disulfid vorhanden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus

Alkohol wurde der Äthyläther in schönen goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 99° erhalten.

Analyse:

C- und H-Bestimmung;

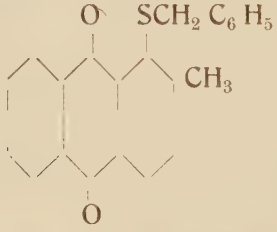
0,1216 g gaben 0,3210 g CO_2 und 0,0587 g H_2O

S-Bestimmung:

0,1360 g gaben 0,1090 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{14}O_2S$ (Mol.-Gew. 282)	
C 72,34%	72,00%
H 4,97%	5,36%
S 11,35%	11,18%

Benzyläther des Merkaptans.



Ebenso wie die Halogenalkyle reagieren alle Verbindungen mit austauschbarem Halogen sehr leicht mit den Merkaptanen der Anthrachinonreihe unter Bildung von Thioäthern. So auch u. a. Benzylchlorid. Zur Darstellung des Benzyläthers aus 2-Methylanthrachinon-1-Merkaptan wurde wie folgt verfahren: 1 g Rhodanid wurde zum Merkaptan gespalten und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylchlorid versetzt. Die Reaktion wurde genau so wie bei dem Methyläther ausgeführt. Der Äther scheidet sich als ein dunkler Niederschlag aus, der sich aber leicht in heissem

Alkohol auflöst und beim Abkühlen in prachtvollen roten Blättchen gewonnen wird. Durch nochmaliges Umkristallisieren wird er ganz rein erhalten. Schmelzpunkt 139°.

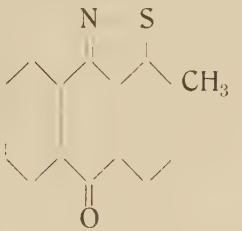
Analyse:

S-Bestimmung:

0,1141 g gaben 0,0757 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{16}SO_2$ (Mol.-Gew. 344)	
S 9,30%	9,13%

2-Methyl-1-Anthrachinothiazol.



1 g Rhodanid wurde in einer Reibschale gut pulverisiert, mit 5 ccm 20%igem Ammoniak aufgeschlemmt und durch einen langen Trichter in ein Bombenrohr fliessen gelassen. Die Reibschale wurde hierauf mit weiteren 5 ccm desselben Ammoniaks ausgespült und in gleicher Weise in das Druckrohr getan. Nach dem Zuschmelzen wurde das Rohr 4 Stunden auf 130° erhitzt. Beim Öffnen des Bombenrohrs (nach dem Erkalten) war kein Überdruck vorhanden. Die Wände des Rohrs waren mit wenigen nadelartigen Kristallen bedeckt, die Hauptmenge des Produktes dagegen bildet eine braunschwarze Masse. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, zuerst mit verdünntem Ammoniak, sodann mit Wasser, wurde

das Produkt getrocknet. Um das Thiazol rein zu bekommen, wurde das Rohmaterial zuerst fein pulverisiert und mehrmals mit kaltem Alkohol behandelt, um die entstandenen Nebenprodukte, welche sich in diesem Lösungsmittel mit grüner Fluorescenz auflösen, zu entfernen. Was übrig blieb, wurde in vielem heissen Alkohol aufgelöst und mit Tierkohle einige Minuten erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Thiazol in langen grünen oder gelben haarartigen Kristallen aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren ist es in hellgelben Nadeln erhalten worden. Schmelzpunkt 218°.

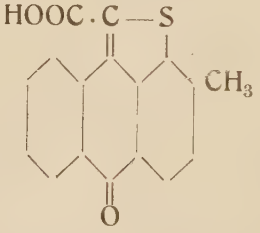
Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,1156 g gaben 0,3036 g CO_2 0,0412 g H_2O

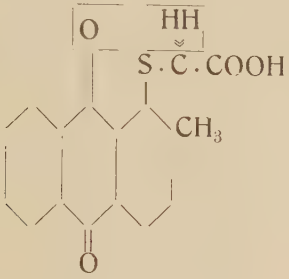
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_9NSO$ (Mol.-Gew. 251)	
C 71,71%	71,63%
H 3,58%	3,96%

2-Methyl-1-Anthrachinothiophencarbonsäure.



Wie mit Halogenalkylen, reagieren die Merkaptane der Anthrachinonreihe in alkalischer Lösung leicht mit Monochloressigsäure unter Bildung von Anthrachinothioglykolsäure. Mir ist es nicht gelungen, trotz mehrfach vorgenommener Versuche, die 2-Methyl-1-Anthra-

chinothioglykolsäure zu erhalten. Wie die Analyse zeigte, hatte die auf diese Weise aus meinem Merkaptan gewonnene Säure ein Molekül Wasser weniger. Es entstand die 2-Methyl-1-Thiophencarbonsäure:



Weiter habe ich gefunden, dass nur ca. 30 % des Reaktionsproduktes zwischen dem Merkaptan und Monochloressigsäure in Natronlauge löslich war, dass also das Produkt aus zwei verschiedenen Stoffen bestand. Es wurde vermutet, dass die fehlenden Säureeigenschaften bei dem in Alkali unlöslichen Stoff auf den Verlust von Kohlensäure und Wasser zurückzuführen sein konnte. Es entstand also neben einer Anthrachinothiophencarbonsäure auch noch das entsprechende Thiophen. Die Analysen haben diese Annahme bestätigt.

5 g Rhodanid wurden, wie oben beschrieben, mit alkoholischem Kali gespalten, mit heissem Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat in eine Lösung von Monochloressigsäure (5 g) in Natronlauge fliessen gelassen. Hierauf wurde die Lösung etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis ein Farbenumschlag von violett bis nach rot stattfand. Die Lösung wurde dann von etwas Disulfid abfiltriert, mit Wasser gekühlt und dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Säurereaktion versetzt. Es fiel dabei ein gelbbrauner Niederschlag aus (bei heissen Flüssigkeiten trat immer eine Ver-

harzung ein), der ein Gemisch von Thiophen und Thiophencarbonsäure enthielt. Der Niederschlag wurde nach dem Filtrieren und Waschen in einer Kasserole mehrmals mit warmer verdünnter Natronlauge extrahiert und aus der alkalischen Lösung nach dem Abfiltrieren wieder mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Durch mehrmaliges Auflösen und Fällen wurde die Säure als ein gelbes Produkt erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 25% der Theorie. Zur Reinigung wurde die Säure in Eisessig aufgelöst, mit wenig Thierkohle einige Minuten erhitzt und dann filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 271° aus.

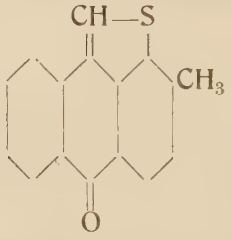
Analyse:

C-H-S-Bestimmung:

0,1394 g gaben 0,3552 g CO_2,
0,0495 g H_2O und 0,1123 g $BaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{17}H_{10}SO_3$ (Mol.-Gew. 294)	
C	69,39%	69,49%
H	3,40%	3,94%
S	10,88%	11,07%

2-Methyl-1-Anthrachinothiophen.



Das in Alkali unlösliche rohe Produkt entsteht in der oben beschriebenen Reaktion in einer Ausbeute von

ca. 60%. Zur Reinigung wurde es in Eisessig aufgelöst, mit Tierkohle kurze Zeit erwärmt und abfiltriert. Es kristallisiert hieraus in gelbbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 186°.

Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,1235 g gaben 0,3490 g CO_2 und 0,0453 g H_2O

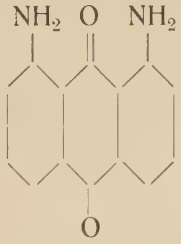
S-Bestimmung:

0,1024 g gaben 0,0928 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{10}SO$ (Mol.-Gew. 250)	
C 76,80%	77,07%
H 4,00%	4,08%
S 12,80%	12,46%

Zum Schluss mögen noch einige Versuche erwähnt werden, wenngleich dieselben bislang zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben.

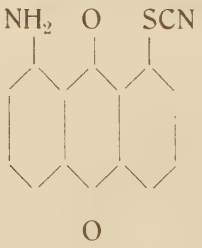
Diazotierung des 1-8-Diaminoanthrachinons.



Lässt man auf 1-8-Diaminoanthrachinon, welches in konzentrierter Schwefelsäure gelöst ist, zwei Moleküle Nitrosylschwefelsäure einwirken, so findet eine glatte Diazotierung beider Amidogruppen statt, und man erhält schliesslich beim Verkochen mit Rhodankalium das

1-8-Dirhodanid. Wendet man auf ein Molekül des Diamins nur ein Molekül Nitrosylschwefelsäure an, so lässt es sich erreichen, dass nur eine der beiden Amidogruppen diazotiert wird, sodass man eine Amidodiazoverbindung erhält. Diese Halbdiazotierung verläuft jedoch nicht sehr glatt, indem überdies ein Teil des Diamins ganz diazotiert wird, wofür ein entsprechender Teil des ersteren gar nicht diazotiert wird. Die Diazotierung selbst wurde genau so ausgeführt, wie oben beim Aminomethylanthrachinon beschrieben. Giesst man das Diazotierungsgemisch auf Eis, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen wurde. Das darin befindliche Amidodiazosulfat ist aussergewöhnlich beständig. Erwärmt man den Niederschlag unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit Wasser auf etwa 80° bis 90°, so löst sich das Amidodiazosulfat mit tiefviolettroter Farbe, ähnlich der einer Permanganollösung, während nichtdiazotiertes Diamin ungelöst bleibt. Filtriert man von letzterem ab und kühlt die Diazolösung ab, so scheidet sich das Amidodiazosulfat zum Teil in dunklen Kristallen ab. Die Hauptmenge gewinnt man durch Aussalzen mit festem Ammoniumsulfat.

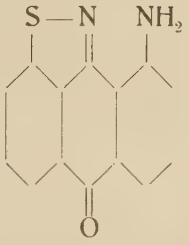
8-Amino-1-Rhodananthrachinon.



Löst man das Aminodiazolsulfat wiederum in Wasser auf und versetzt mit Rhodankalium, so fällt ein dunkel-

rotes Amidodiazorhodanid aus, das beim Kochen eine ziegelrote Farbe annimmt, indem es unter Entweichen von Stickstoff in ein Kernrhodanid übergeht. Leider ist es mir nicht gelungen, das Amidorhodanid kristallisiert und analysenrein zu erhalten. Das aus Eisessig umkristallisierte Rohprodukt, welches sich in rotbraunen kristallinischen Aggregaten abscheidet, schmolz unscharf zwischen 210° und 220°. Durch Sublimation in Vakuum wurden lange rote Nadeln erhalten, welche aus Pyridin unter Zusatz von Wasser umkristallisiert wurden und bei 218° schmolzen. Die Ausbeute war jedoch nur eine sehr geringe, indem der grösste Teil des Rohproduktes hierbei verharzte. Dass das gewünschte Amidorhodanid in unreiner Form vorliegt, ergab sich aus dem Verhalten der Substanz. Kocht man mit alkoholischem Kali, so erhält man eine tief violett gefärbte Lösung des Merkaptansalzes, aus der jedoch keine kristallisierten Derivate erhalten werden konnten. Dass hier ein Merkaptan vorlag, ergab sich daraus, dass die mit Essigsäure angesäuerte Lösung auf Wolle ein schönes Rot, das Diaminodisulfid lieferte.

1-Amino-8-Anthrachinothiazol.



Dieses Ausgangsmaterial, welches wie in der Einleitung beschrieben dargestellt war, kristallisiert aus Eisessig in roten Nadeln vom Schmelzpunkt 236°.

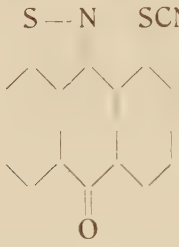
Analyse:

S-Bestimmung:

0,1163 g gaben 0,1074 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_8N_2SO$ (Mol.-Gew. 252)	
S 12,7%	12,9%

1-Rhodan-8-Anthrachinothiazol.



2 g des Amidothiazols wurden in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit der theoretischen Menge von Nitrosylschwefelsäure versetzt. Giesst man nach 2 Stunden Stehen auf Eis, so scheidet sich das schwerlösliche Diazosulfat ab, welches abfiltriert wird. Der Niederschlag wurde sodann in einem Liter Wasser aufgeschlemmt und mit KSCN verkocht, wobei sich das Rhodanthiazol bildete. Dieses kristallisiert aus Nitrobenzol in grüngelben breiten Nadeln, welche bei 277° schmelzen.

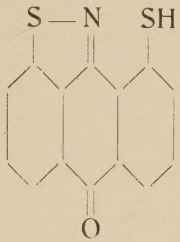
Analyse:

C- und H-Bestimmung:

0,1181 g gaben 0,2664 g CO_2 und 0,0280 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_6N_2S_2O$ (Mol.-Gew. 294)	
C 61,22%	61,52%
H 2,30%	2,63%

8-Anthrachinothiazol-1-Merkaptan.



Spaltet man das Rhodanthiazol durch Kochen mit alkoholischem Kali auf, so erhält man eine tief violette Lösung des Merkaptansalzes, aus der jedoch keine kristallisierten Derivate bislang erhalten werden konnten. Dass ein Merkaptan vorliegt, folgt daraus dass nach dem Ansäuren mit Essigsäure Wolle dadurch intensiv gelb gefärbt wird.

Die vorliegende Arbeit wurde in der philosophischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg im Breisgau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochgeschätzten Lehrer Herrn Professor Dr. Gattermann für das mir dauernd bewiesene Wohlwollen, für die Anregung zu dieser Arbeit und auch für jederzeit gern erteilten Rat meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.